

0-781004

На правах рукописи



СУХОВЕРСКАЯ АЛЕНА ВЛАДИМИРОВНА

**ОКСИМЫ 3-ФЕНИЛ-5,5-ДИЗАМЕЩЕННЫХ-  
4-ИЗОКСАЗОЛОНОВ И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ  
С СОЛЯМИ НИКЕЛЯ(II), КОБАЛЬТА(II)  
И МАРГАНЦА(II)**

02.00.04 - физическая химия

**Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

Кемерово-2010

Работа выполнена на кафедре химии и технологии неорганических веществ Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Кузбасский государственный технический университет».

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
**Черкасова Татьяна Григорьевна**

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
**Денисов Виктор Яковлевич**

доктор химических наук, профессор  
**Остапова Елена Владимировна**

Ведущая организация: ГОУ ВПО  
«Алтайский государственный технический  
университет»

Защита диссертации состоится 5 марта 2010 г. в 10 часов на заседании совета по защите диссертаций Д 212.088.03 при ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет» (650043, г. Кемерово, ул. Красная, 6).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет».

Автореферат разослан «28» января 2010



Ученый секретарь совета Д 212.088.03,  
Доктор физико-математических наук

А.Г. Кречетов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Органические соединения, имеющие в своем составе одну или несколько оксимных групп, были предложены ранее как реагенты, используемые в аналитической химии для определения микроконцентраций многих элементов.

В настоящее время методы обнаружения металлов оксимами развиваются в основном по пути синтеза новых оксимов. Самостоятельно оксимы могут представлять интерес как соединения с потенциальной биологической активностью. С этой точки зрения интересны оксимы, полученные на основе гетероциклических соединений, к которым также относятся изоксазолы, изоксазолины и их производные, биологическая активность которых известна. Комплексные соединения оксимов, содержащие в своем составе атомы металлов, выступают в качестве стимуляторов биосинтеза многих биологически активных веществ, в том числе и ферментов.

Оксимсодержащие вещества используются в роли лигандов при получении комплексных соединений металлов, применяемых для определения и разделения, близких по свойствам элементов.

Интерес к реакционной способности оксимов обусловлен необходимостью интерпретации механизмов гомогенных металлокатализируемых процессов, в которых активация оксима достигается в результате его координации к металлоцентру. При этом происходит резкое изменение свойств субстрата: меняется его электрофильность (или нуклеофильность), кислотность или окислительно-восстановительные свойства. Все это приводит к изменению реакционной способности лигандов.

**Цель работы** заключалась в синтезе, изучении строения и физико-химических свойств, ранее неизвестных оксимов 3,5-дизамещенных-4-изоксазолонов, и исследовании их взаимодействия с солями марганца(II), кобальта(II), никеля(II).

### **Задачи исследования:**

- Определение условий синтеза оксимов 3-фенил-5,5-диметил-4-изоксазолон, 3-фенил-5,5-пентаметил-4-изоксазолон и комплексов марганца(II), кобальта(II), никеля(II) на их основе.
- Установление строения оксимов 3-фенил-5,5-диметил-4-изоксазолон и 3-фенил-5,5-пентаметил-4-изоксазолон, состава и физико-химических свойств соединений марганца(II), кобальта(II), никеля(II) на их основе.

### **Научная новизна:**

- Впервые синтезированы оксимы 3,5-дизамещенных-4-изоксазолонов и определена их кристаллическая структура.
- Получены и исследованы соединения марганца(II), кобальта(II), никеля(II) с оксимом 3-фенил-5,5-пентаметил-4-изоксазолон в качестве лиганда.
- Найдены условия выделения металлов ( $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ) из разбавленных растворов ( $\sim 0.001-0.010$  М) оксимами 3,5-дизамещенных-4-изоксазолонов.

**Практическая значимость:**

- Определены условия синтеза оксимов 3-фенил-5,5-диметил-4-изоксазолона, 3-фенил-5,5-пентаметил-4-изоксазолона и их взаимодействие с солями марганца(II), кобальта(II), никеля(II).
- Результаты исследования структуры и физико-химических свойств оксимов 3,5-дизамещенных-4-изоксазолонов позволяют использовать данные соединения как реагенты для селективного разделения ионов металлов.

**Положения, выносимые на защиту:**

- Синтез оксимов 3-фенил-5,5-диметил- и 3-фенил-5,5-пентаметил-4-изоксазолонов.
- Кристаллографические характеристики оксимов 3-фенил-5,5-дизамещенных-4-изоксазолонов.
- Изучение реакций взаимодействия оксимов 3,5-дизамещенных-4-изоксазолонов с солями некоторых 3d-элементов (Mn(II), Co(II), Ni(II)) без разрушения фрагмента C=N-OH.
- Результаты исследований оксимов 3,5-дизамещенных-4-изоксазолонов и их соединений с солями марганца(II), кобальта(II), никеля(II) методами элементного, спектрофотометрического, ИК спектроскопического, рентгенофазового, рентгеноструктурного и квантовохимические расчетов.

**Апробация работы.** Основные результаты исследований докладывались на Международной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» (г. Плес, 2004), VIII - XII Международных научно-практических конференциях «Химия – XXI век: новые технологии, новые продукты» (г. Кемерово, 2005-2009), Межрегиональной научно-практической конференции молодых ученых и студентов «Проблемы медицины и биологии» (г. Кемерово, 2007), Всероссийских научно-практических конференциях «Исследования и достижения в области теоретической и прикладной химии» (г. Барнаул, 2006, 2008, 2009).

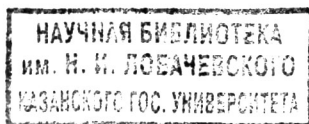
**Публикации.** Материал диссертации отражен в 16 публикациях, в том числе 9 статей, 7 материалов и тезисов докладов. В журналах, рекомендованных ВАК РФ, опубликованы 6 статей.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка цитируемой литературы (118 наименований). Работа изложена на 121 страницах, содержит 5 схем, 29 рисунков и 21 таблицу.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы, определены задачи исследования, изложена структура работы.

**В первой главе** описаны общий и оригинальные методы синтеза моно- и диоксимов, представляющих интерес как лиганды в реакциях комплексообразования. Описаны химические свойства монооксимов, для которых характерны кислотные свойства за счет отщепления в щелочной среде протона, с другой стороны, атом азота оксимной группы проявляет слабо основные свойства, то



есть присоединяет протон в кислых средах. Некоторые оксимы способны вступать в реакции конденсации с образованием различных гетероциклических систем, в частности изоксазолов, фуранов и производных тетрагидрохинолина.

Описаны комплексные соединения монооксимов. Оксимсодержащие вещества являются лигандами для получения комплексных соединений металлов. В зависимости от строения исходных оксимсодержащих лигандов могут образовываться моно- и полиядерные комплексы.

**Во второй и третьей главах** представлены методы получения и физико-химические свойства оксимов 3,5-дизамещенных-4-изоксазолонов, описаны синтез, состав и физико-химические исследования комплексных соединений никеля(II), кобальта(II), марганца(II), полученных на основе оксимов производных изоксазолинов.

Синтез новых оксима 3-фенил-5,5-диметил-4-изоксазолон и оксима 3-фенил-5,5-пентаметил-4-изоксазолон осуществляли из 3,5-дизамещенных-4-изоксазолонов (1, 2) и солянокислого гидроксилamina при нагревании в водно-спиртовой среде в присутствии КОН с выходом около 50% после кристаллизации из этанола. Полученные соединения – оксим 3-фенил-5,5-диметил-4-изоксазолон (3) и оксим 3-фенил-5,5-пентаметил-4-изоксазолон (4) – белые кристаллические вещества с определенными значениями температур плавления (164-165°C и 187-189°C соответственно).

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  для оксимов 3,5-дизамещенных-4-изоксазолонов регистрировали на спектрометре Bruker AM-300 (75.5 и 300 МГц соответственно) в дейтероацетоне, внутренний стандарт – ТМС (табл. 1).

Пластинчатые монокристаллы соединений 3, 4 получали медленной кристаллизацией из спиртового раствора при 25°C. Рентгеноструктурный анализ выполнен на дифрактометре «Bruker Nonius X8 Apex» с 4К-CCD-детектором (графитовый монохроматор,  $\text{MoK}_\alpha$ -излучение). Кристаллы относятся к ромбической сингонии (табл. 2).

Определение молярной концентрации растворов оксимов проводили на термоэлектрическом миллиосмометре МТ-2. Для растворения оксимов использовали раствор этанола ( $\varphi=10\%$ ) в воде. Рассчитано, что одна молекула оксима 3 сольватируется примерно 85 молекулами этилового спирта, а одна молекула оксима 4 – примерно 130 молекулами.

Электрическое сопротивление растворов исследуемых оксимов в этиловом спирте экспериментально определяли на измерителе L,C,R универсальном Е 7-11 в стеклянной ячейке с платиновыми электродами. Выбор растворителя обусловлен хорошей растворимостью в нем исследуемых соединений. Данные о молярной электрической проводимости показали, что оксимы являются слабыми электролитами (табл. 3).

Снята зависимость оптической плотности от концентрации оксима при  $\lambda=325$  нм (которая соответствует максимуму поглощения излучения для оксима в этаноле), для определения области концентраций, в которой выполняется закон Бугера-Ламберта-Бера, и сделан выбор концентрации с оптимальными значениями оптической плотности. Электронные спектры поглощения комплексов никеля(II) и кобальта(II) с оксимом 4 в качестве лиганда в этаноле снимали на

фотометре КФК-3-01 в ближней ультрафиолетовой области спектра в интервале 310-400 нм.

Выполнены квантовохимические расчеты оксимов полуэмпирическим методом PM3 с помощью программы HyperChem.

Таблица 1

Данные ЯМР  $^1\text{H}$  оксимов 3 и 4

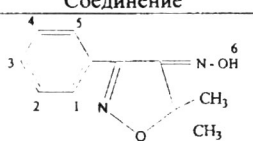
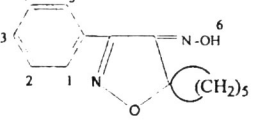
№	Соединение	Химический сдвиг (м.д.) и его отнесение	
3		1.71 с	6H (метильные протоны)
		7.39-8.02 м	H <sub>1</sub> -H <sub>5</sub> (ароматические протоны)
		11.07 м	H <sub>6</sub> (кислый протон)
4		1.64-2.66 м	10H (метиленовые протоны)
		7.40-8.10 м	H <sub>1</sub> -H <sub>5</sub> (ароматические протоны)
		10.97 м	H <sub>6</sub> (кислый протон)

Таблица 2

Кристаллографические характеристики оксимов 3 и 4

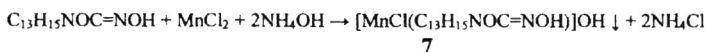
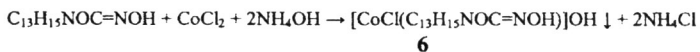
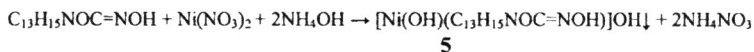
Параметры	Значение	
	3	4
Брутто-формула	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$	$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$
Молярная масса, г/моль	204.23	244.29
Сингония	ромбическая	ромбическая
Пр. гр.	Pbca	Iba2
Z	8	8
a, Å	15.5718(6)	15.5199(10)
b, Å	7.0958(3)	23.0703(10)
c, Å	19.4694(9)	7.1601(3)
V, Å <sup>3</sup>	2151.26(16)	2563.7(2)
$\rho_{\text{выч}}$ г/см <sup>3</sup>	1.261	1.266

Таблица 3

Некоторые рассчитанные физические величины синтезированных оксимов 3,5-дизамещенных-4-изоксазолонов

	3	4
Молярная концентрация оксима в спиртовом растворе, моль/кг	0.0020	0.0023
Количество молекул спирта, связанных с молекулой оксима	85	130
Удельная электропроводность оксима, $\chi$ , См/м	$8.76 \cdot 10^{-6}$	$8.37 \cdot 10^{-6}$
Молярная электропроводность оксима, $\lambda$ , См $\cdot$ м <sup>2</sup> $\cdot$ моль <sup>-1</sup>	$6.39 \cdot 10^{-7}$	$4.18 \cdot 10^{-7}$

Комплексные соединения никеля(II) (5), кобальта(II) (6), марганца(II) (7) с оксимом 3-фенил-5,5-пентаметилен-4-изоксазолона получали в условиях реакции Чугаева по схеме:



Состав комплексов установлен с помощью химического анализа на компоненты. Содержание металлов определяли гравиметрически: никеля – в виде диметилглиоксимата никеля; кобальта – в виде оксихинолята; марганца – в виде  $Mn_3O_4$  (табл. 4).

ИК спектры исходных оксимов и комплексных соединений сняты на приборе BRUKER Vector-22 в области частот  $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$  с запрессовыванием образцов в таблетки с бромидом калия.

Таблица 4

Результаты элементного анализа комплексов Ni(II), Co(II), Mn(II) на основе оксима 4

№	C, %		H, %		N, %		Металл, %	
	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
5	52.57	52.55	5.54	5.00	8.67	8.76	17.92	18.42
6	47.50	47.23	4.51	4.82	7.77	7.87	16.24	16.56
7	47.90	47.93	4.50	4.56	7.85	7.99	15.69	16.18

**Четвертая глава** посвящена обсуждению особенностей синтеза оксимов 3,5-дизамещенных-4-изоксазолонов, полученных результатов физико-химических и рентгеноструктурных исследований.

В продолжение изучения свойств 3,5-дизамещенных-4-нитроизоксазолинов нами рассмотрены реакции окисления дизамещенных 4-нитроизоксазолинов и синтез оксимов на основе полученных 3,5-дизамещенных изоксазолонов.

Для получения исходных изоксазолинов была использована конденсация оксима  $\alpha$ -нитроацетофенона с карбонилсодержащими соединениями (соотношение реагентов 1:1) в присутствии катализатора диэтилентриамина.

3-Фенил-5,5-диметил-4-нитроизоксазолин и 3-фенил-5,5-пентаметил-4-нитроизоксазолин при нагревании до 100°C с пероксидом водорода в концентрированной уксусной кислоте в течении 30 ч превращаются в 3-фенил-5,5-диметил-4-изоксазолон (1) и 3-фенил-5,5-пентаметил-4-изоксазолон (2) с выходом 46 % и 30 % соответственно.

Установлено, что увеличение времени реакции до ~ 40 ч приводит к увеличению выхода кетонов 1 и 2 до 64 % и 54 % соответственно и значительному упрощению методики выделения продуктов: после отгонки растворителя остаток легко кристаллизуется при стоянии на воздухе, тогда как согласно известной методике, кетоны кристаллизуются только под вакуумом. Дальнейшее увеличение продолжительности реакции не приводит к увеличению выхода кетонов.

Синтез оксимов 3 и 4 осуществляли из 3,5-дизамещенных-4-изоксазолонов (1, 2) и солянокислого гидроксилламина при нагревании в водно-спиртовой среде в присутствии КОН (в течение 6 ч) с выходом ~ 50% (после кристаллизации из этанола) (схема 1).

Исходя из результатов исследований, можно заключить, что для получения оксимов 3 и 4 условием, приводящим к наибольшему выходу конечного продукта, является мольное соотношение исходного кетона, солянокислого гидроксилламина, гидроксида калия 1: 2: 4 соответственно. Уменьшение избытков гидроксилламина и КОН приводит к снижению выхода оксимов.

Таким образом, разработан способ синтеза 3,5-дизамещенных-4-изоксазолонов и определены условия синтеза оксимов на их основе. Показана специфика оксимирования изоксазолонов, обусловленная структурой субстратов. Найдены условия синтеза, приводящие к наибольшему выходу оксимов.

В ИК спектрах полученных соединений 3 и 4 поглощение в области 3287-3257  $\text{см}^{-1}$  свидетельствует о наличии ОН-групп оксимов. Для спектров оксимов 3 и 4 характерны полосы поглощения монозамещенного ароматического ядра в области 820-710  $\text{см}^{-1}$  и полосы поглощения связей  $\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{N}-\text{O}$  (1550, 967-939  $\text{см}^{-1}$  соответственно), являющихся подтверждением присутствия изоксазолинового цикла. В спектрах соединений 3 и 4 наблюдается поглощение  $\text{C}-\text{H}$  связей метильного и метиленового фрагментов в области 1192-1156  $\text{см}^{-1}$  и в области 2939-2852  $\text{см}^{-1}$ . Слабую полосу валентных колебаний при 1644  $\text{см}^{-1}$  для оксима 3 и 1637  $\text{см}^{-1}$  для оксима 4 можно отнести к валентным колебаниям связи  $\text{C}=\text{N}$  оксимной группы.

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  растворов оксимов в дейтероацетоне сигналы протонов метильных групп оксима 3 проявляются синглетом при 1.71 м.д., а сигналы метиленовых протонов оксима 4 наблюдаются в виде двух мультиплетов в об-



ласти 1.64-2.66 м.д. Подтверждением присутствия ароматических ядер в соединениях **3** и **4** является наличие двух мультиплетов в области 7.39-7.45 м.д. и 7.78-8.10 м.д.. Сигналы протонов ОН-групп оксимов проявляются синглетами при 11.07 м.д. для соединения **3** и при 10.97 м.д. — для соединения **4**.

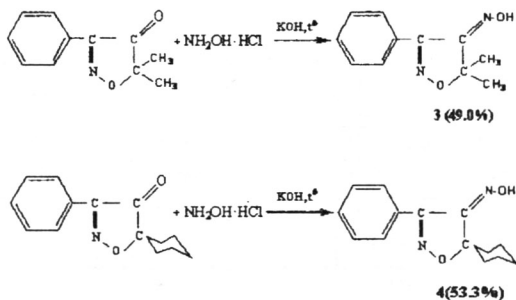


Схема 1. Синтез оксимов 3,5-дизамещенных-4-изоксазолонов

Проводя аналогию между химическими и физико-химическими свойствами оксимов на основе кетонов жирного и ароматического рядов и полагая, что оксимная группа кетоксимов на основе 3,5-дизамещенных-4-изоксазолонов проявляет двойственный кислотно-основной характер, изучены некоторые физико-химические свойства синтезированных оксимов: растворимость в водном растворе этанола, способность к сольватации молекулами спирта и молярная электрическая проводимость.

Изучение растворимости оксимов показало, что при их введении в 10%-ный водный раствор этилового спирта молярность частиц в системе уменьшается по сравнению с молярностью водного раствора этанола. Это свидетельствует о сольватации оксимов молекулами спирта: оксим **4** сольватируется в 1,5 раза больше, чем оксим **3**.

Нерастворимые соединения оксима **4** образуются при сливании его спиртового раствора с водными растворами солей никеля(II), кобальта(II), марганца(II). В случае оксима **3** в этих же условиях нерастворимых соединений не образуется, что можно объяснить влиянием растворителя на комплексообразование.

Оксимы **3** и **4** образуют нерастворимые соединения с катионом никеля(II) в изопропиловом спирте и ацетоне (табл. 5).

О влиянии растворителя на комплексообразование можно судить по выходу конечного продукта. Сравнивая выход конечного продукта (табл.5) можно заключить, что при взаимодействии оксима **3** оптимальным растворителем является изопропиловый спирт, а для оксима **4** — этанол.

Изучена возможность и границы реакций взаимодействия нитрата никеля(II) и хлорида кобальта(II) с оксимом 3-фенил-5,5-пентаметил-4-изоксазолона в этаноле спектрофотометрическим методом. Согласно получен-

ным экспериментальным данным можно сделать вывод о том, что комплексы никеля(II) и кобальта(II) с оксимом 3-фенил-5,5-пентаметилен-4-изоксазолон в качестве лиганда в этаноле образуется только в присутствии концентрированного аммиака.

Таблица 5  
Растворители в реакции комплексообразования оксимов с  $Ni^{2+}$ , выход комплексных соединений

Соединение	Растворитель	Выход, %
$[NiOH(C_{11}H_{11}NOC=NOH)]OH$	Этанол	—
$[NiOH(C_{13}H_{15}NOC=NOH)]OH$	Этанол	88.0
$[NiOH(C_{11}H_{11}NOC=NOH)]OH$	Изопропиловый спирт	74.0
$[NiOH(C_{13}H_{15}NOC=NOH)]OH$	Изопропиловый спирт	70.5
$[NiOH(C_{11}H_{11}NOC=NOH)]OH$	Ацетон	58.7
$[NiOH(C_{13}H_{15}NOC=NOH)]OH$	Ацетон	64.0

Для установления электронной структуры молекул **3** и **4** выполнены квантовохимические расчеты этих оксимов и соответствующих оксимат-анионов. Обнаружено, что наиболее энергетически стабильные конформации оксимов имеют симметрию  $C_s$  с копланарным расположением фенильного, гетероциклического и оксимного фрагментов. Рассчитанные дипольные моменты  $\mu$  молекул **3** и **4** в вакууме очень близки (2,8 и 2,7 D соответственно). В то же время оксимат-анионы **3'** и **4'** имеют существенно различные значения  $\mu$ : 4,4 и 2,1 D. По-видимому, неспособность сольвата соединения **3** с этанолом образовывать нерастворимое комплексное соединения обусловлена возникновением более прочных связей оксима **3** с молекулами спирта за счет вклада ионной формы оксима **3'**, более полярной в сравнении с ионом **4'**, содержащем пентаметиленовую цепочку.

В оксимат-ионах наиболее высокие отрицательные заряды сосредоточены на кислороде оксимной группы (-0,55), азоте и кислороде гетероцикла (-0,15, -0,22) и практически одинаковы у обоих анионов. Эти атомы можно считать наиболее вероятными центрами координации оксимат-анионов с ионами металлов. Кроме того, высшая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) в анионах **3'** и **4'** в значительной мере локализована на этих центрах (рис.1), что также благоприятствует координации, поскольку электронодонорные свойства органических лигандов проявляются с участием ВЗМО.

В соединениях **3** и **4** ВЗМО имеет зеркальную плоскость симметрии, то есть относится к  $\pi$ -типу. Следует отметить, что среди всех гетероатомов, ВЗМО в наименьшей степени локализована на оксимном кислороде (рис. 1), поэтому проявление донорных свойств неионизированной оксимной группой можно ожидать скорее за счет атома азота.

В кристаллическом состоянии оксимы обычно ассоциированы межмолекулярными или внутримолекулярными водородными связями  $O-H\cdots N$ . Для ассоциатов с межмолекулярными водородными связями возможно образование цепочечных структур. Это подтверждается полученными результатами исследования ИК спектров, РСА оксима **3** и оксима **4**. Об индивидуальности и кристалличности оксимов свидетельствуют данные рентгенофазового анализа.

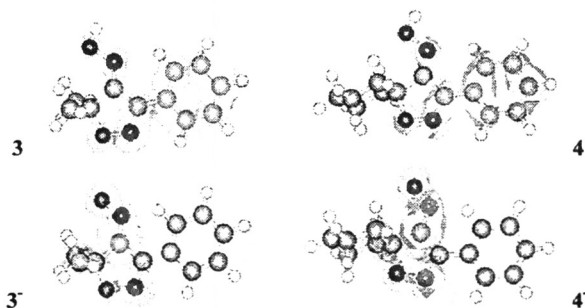


Рис. 1. Локализация ВЗМО в оксимах **3**, **4** и соответствующих оксимат-анионах по данным квантовохимических расчетов

Строение оксимов **3** и **4** по данным РСА представлено на рис. 2, а упаковка их молекул в кристалле – на рис. 3.

4-Гидроксиимино-2-изоксазолиновые фрагменты в молекулах **3** и **4** плоские, среднеквадратичные отклонения атомов равны 0.005 и 0.018 Å соответственно. Фенильные группы развернуты относительно изоксазолиновых циклов соответственно на 39.7 и 36.8°. Длины связей в молекулах обычные и практически совпадают с длинами связей в ближайшем аналоге (Е)-4-(гидроксиимино)-3,5,5-триметил-2-изоксазолине. В кристаллах молекулы связаны в бесконечные цепочки типа голова-хвост, ориентированные вдоль оси *b* (**3**) и оси *c* (**4**), с помощью водородных связей  $O-H\cdots N$ . Параметры водородных связей  $O2-H\cdots N1$ : в кристалле **3** расстояния  $H\cdots N1$  2.00,  $O2\cdots N1$  2.808 Å, угол  $O-H\cdots N$  169°; в кристалле **4** расстояния  $H\cdots N1$  2.03,  $O2\cdots N1$  2.84 Å, угол  $O-H\cdots N$  164°. Расстояния  $O2\cdots N1$  в кристаллах **3** и **4** практически совпадают с расстояниями уже известных оксимов. Средние значения расстояний между фрагментами изоксазолиновых колец для оксимов **3** и **4** равны 4.220 Å и 3.604 Å соответственно.

По результатам РСА, гидроксильные группы оксимных фрагментов расположены в одной плоскости с гетероциклом.

Таким образом, на строении оксимов в кристалле незначительно сказываются эффекты упаковки, поскольку наиболее заметным различием в структурах является небольшой поворот фенильных групп в кристаллическом состоянии. В изолированных молекулах, по данным квантовохимических расчетов, этот поворот отсутствует.

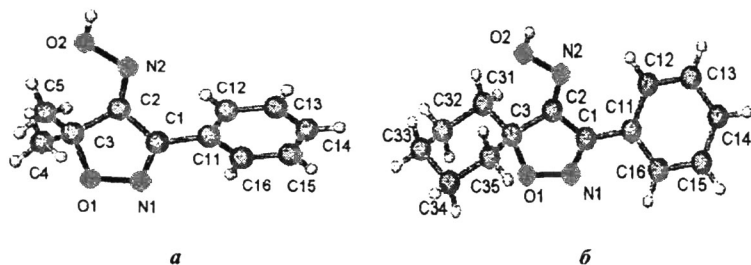
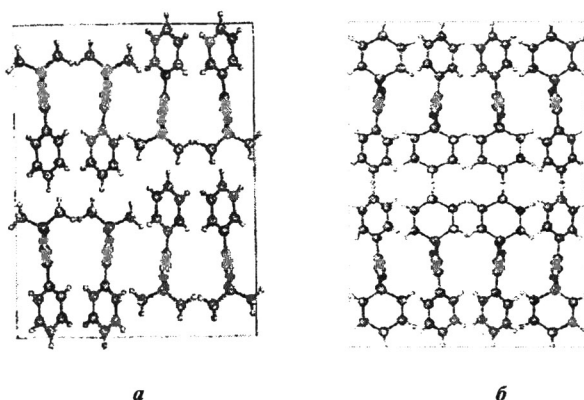


Рис. 2. Строение молекул соединений 3 (а) и 4 (б)

Рис. 3. Упаковка молекул в кристаллах соединений 3 (а) (проекция вдоль оси *b*) и 4 (б) (проекция вдоль оси *c*)

Результаты РСА и расчетные данные позволяют заключить, что полученные оксиды 3 и 4, исходя из пространственного расположения N-OH оксимной группы (C2-N2-O2-H) к заместителю при C3, относятся к *син*-изомерам.

В данной главе также описано установление состава, строения комплексных соединений на основе физико-химических свойств соединений и структуры исходных лигандов.

Реакции комплексообразования демонстрируют реакционную способность оксидов как лигандов с участием оксимного фрагмента, прежде всего его сохранностью или распадом в процессе координации с металлом.

Согласно литературным данным в подавляющем большинстве комплексов оксидов с металлами, координация осуществляется через азот, однако известны случаи, когда донорным атомом в молекуле оксима является кислород.

Возможно несколько типов связей металл–оксим в комплексах в зависимости от строения оксима, числа координационных центров и природы центрального атома.

По результатам ИК спектроскопии, можно утверждать, что появление узкой полосы при 3644 и 3631  $\text{см}^{-1}$  для комплексов **5**, **6**, **7** соответственно, можно отнести к валентным колебаниям «свободной» группы OH. Полоса поглощения при 1637  $\text{см}^{-1}$  отнесенная к колебаниям оксимной связи C=N в комплексах **5**, **6** и **7**, отличается от исходного лиганда **4** интенсивностью, что свидетельствует об участии азота оксимной группы в координации металла.

В ИК спектрах синтезированных комплексов **5**, **6** и **7** значительно увеличивается интенсивность полос при 515 и 497  $\text{см}^{-1}$  по сравнению с исходным лигандом, которые были отнесены к колебаниям  $\nu(\text{M-O})$  и  $\nu(\text{M-N})$  соответственно.

Сравнение полученных рентгенограмм исходного оксима **4** и комплексов на его основе подтверждает образование новой кристаллической структуры. Наличие ионов металлов в соединениях доказано магнетохимически.

Структуру полученных соединений можно объяснить с позиции теории плотнейших упаковок. Каркас кристаллической структуры соединений образует оксим, т.к. он имеет больший размер по сравнению с другими частицами. Кроме оксима, лигандами являются гидроксид- и хлорид-ионы, которые существенно не влияют на кристаллическую структуру, но могут приводить к стабилизации структуры, поэтому полученные соединения менее растворимы, чем исходный лиганд.

В комплексном соединении никеля(II) присутствует помимо оксима еще один лиганд – гидроксид-ион, а в комплексах кобальта(II) и марганца(II) лиганды – оксим, гидроксид- и хлорид-ионы. Синтез комплекса **5** проводили с нитратом никеля(II), а комплексы **6** и **7** – с хлоридами кобальта(II) и марганца(II) соответственно. Нитрат-ион не входит в состав соединения **5**, т.к. имеет больший размер, чем ион хлора. Эксперимент показал, что природа аниона исходной соли металла влияет на состав комплекса. Исходя из химического анализа, состав комплексов:  $[\text{Ni}(\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NOC}=\text{NOH})(\text{OH})_2]$  и  $[\text{M}(\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NOC}=\text{NOH})(\text{OH})(\text{Cl})]$ , где M –  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ .

Таким образом, для комплексных соединений, полученных в условиях реакции Л.А.Чугаева, согласно физико-химическим исследованиям, данным элементного анализа и литературным данным можно предположить структуру, представленную на рис. 4.

Положения центров координации органических лигандов с исследованными солями металлов согласуются с результатами квантовохимических исследований, приведенных выше.

Синтезированные комплексные соединения не растворимы в воде, этаноле, изопропиловом спирте, ацетоне, ДМСО, ДМФА, ацетонитриле, гексане, циклогексане. Плохая растворимость свидетельствует о прочной связи молекул или ионов в кристаллической решетке. Исходный лиганд представляет собой водородносвязанный ассоциат, молекулы которого в кристаллах связаны в бесконечные цепочки с помощью водородных связей. Вероятно, полученные ком-

плексные соединения в кристалле тоже представляют собой цепочки, образованные по типу «голова-хвост». Плохая растворимость синтезированных комплексных соединений служит основанием для использования лигандов с целью выделения ионов металла из растворов.

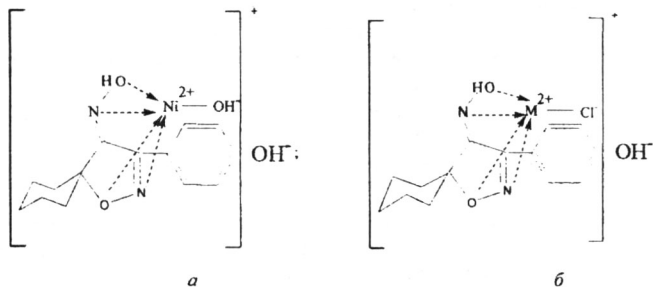


Рис. 4. Предположительные структуры комплексов **5** (а) и **6**, **7** ( $M - Co^{2+}, Mn^{2+}$ ) (б)

В результате исследований установлено, что взаимодействие оксимов 3-фенил-5,5-диметил- и 3-фенил-5,5-пентаметил-4-изоксазолона с солями никеля(II), кобальта(II) и марганца(II) можно отнести к реакциям, сопровождающимся сохранением фрагмента  $C=N-OH$ .

Таким образом, приведенные результаты по целенаправленному изучению реакций взаимодействия оксимов с солями некоторых металлов (нитрата никеля(II), хлоридов кобальта(II) и марганца(II)) можно рассматривать как поиск путей практического применения оксимов 3,5-дизамещенных-4-изоксазолонов. Например, оксимы 4-изоксазолона можно использовать для селективного разделения ионов металлов, а также в органическом синтезе и в качестве лигандов в координационной химии.

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые синтезированы оксимы 3,5-дизамещенных-4-изоксазолонов: оксим 3-фенил-5,5-диметил-4-изоксазолона и оксим 3-фенил-5,5-пентаметил-4-изоксазолона.

2. Строение синтезированных оксимов установлено по данным ЯМР  $^1H$  и ИК спектроскопии, подтверждено элементным анализом, квантовохимическими исследованиями и методом РСА. Кристаллы ромбические: 1.  $C_{10}H_{11}NOC=NOH$  – пр. гр. *Pbca*; 2.  $C_{13}H_{15}NOC=NOH$  – пр. гр. *Iba2*. Оксимная группа имеет *син*-конфигурацию.

3. Спектрофотометрическим методом доказано, что оксим 3-фенил-5,5-пентаметил-4-изоксазолона образует комплексы с нитратом никеля(II) и хлоридом кобальта(II) в присутствии концентрированного раствора аммиака.

4. Установлено, что комплексные соединения 3d-металлов (Mn(II), Co(II), Ni(II)) с оксимами 3,5-дизамещенных-4-изоксазолонов образуются без разрушения фрагмента C=N-OH.

5. Найлены условия выделения металлов ( $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ) из разбавленных растворов (~0.001-0.010 М) оксимами 3,5-дизамещенных-4-изоксазолонов.

#### **Основные материалы диссертации опубликованы в следующих**

##### **работах:**

1. Суховаерская А.В. Взаимодействие нитрата никеля, хлоридов кобальта и марганца с оксимами 3,5-дизамещенных-4-изоксазолона в качестве лигандов / А.В. Суховаерская, О.В. Дымова, Н.Г. Малюта, Н.Н. Чурилова // Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах: Матер. IX Междунар. науч. конф. – Плес. – 2004. – С. 58.

2. Суховаерская А.В. Синтез комплексных соединений никеля(II) с оксимами 3,5-дизамещенных-4-изоксазолонов / Н.Г. Малюта, Н.Н. Чурилова, **А.В. Суховаерская**, О.В. Дымова // Вестник Кузбасс. гос. технич. ун-та. – 2004. – № 6-2. – С. 49-50.

3. Суховаерская А.В. Получение и исследование комплексных соединений никеля(II) и кобальта(II) с оксимом 3-фенил-5,5-пентаметилден-4-изоксазолона / Т.Г. Черкасова, **А.В. Суховаерская**, Н.Н. Чурилова, Н.Г. Малюта // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2005. – Т. 48. – № 12. – С. 43-44.

4. Суховаерская А.В. Синтез и кристаллическая структура 3,5-дизамещенных-4-гидроксиимино-2-изоксазолинов / А.В. Суховаерская, Т.Г. Черкасова, Н.Г. Малюта, Н.Н. Чурилова // Естеств.и технич. науки. – 2005. – № 6(20). – С. 48-53.

5. Суховаерская А.В. Строение оксимов 3,5-дизамещенных-4-изоксазолонов как лигандов в реакции комплексообразования / Т.Г. Черкасова, **А.В. Суховаерская**, Н.Г. Малюта, Н.Н. Чурилова // Химия-XXI век: новые технологии, новые продукты: Сб. матер. VII Междунар. науч.-практ. конф. – Кемерово. – 2005. – С. 163.

6. Суховаерская А.В. Изучение некоторых физико-химических свойств оксимов на основе 3,5-дизамещенных-4-изоксазолонов/ Н.Г. Малюта, Н.М. Ким, **А.В. Суховаерская** // Вестник Кузбасс. гос. технич. ун-та. – 2006. – № 2-06. – С. 78-80.

7. Суховаерская А.В. Взаимодействие солей никеля(II), кобальта(II) и марганца(II) с оксимом 3-фенил-5,5-пентаметилден-4-изоксазолона / Н.Н. Чурилова, **А.В. Суховаерская**, Н.Г. Малюта // Ползуновский вестник. – 2006. – № 2-1. – С. 15-17.

8. Суховаерская А.В. Синтез комплексного соединения марганца(II) с оксимом 3-фенил-5,5-пентаметилден-4-изоксазолона // Химия-XXI век: новые технологии, новые продукты: Сб. матер. IX Междунар. науч.-практ. конф. – Кемерово. – 2006. – С. 65.

9. Суховаерская А.В. Взаимодействие солей европия(III), неодима(III), никеля(II), кобальта(II) с оксимами 3,5-дизамещенных-4-изоксазолонов / А.В.

Суховерская, Н.Г. Малюта, Н.М. Ким, О.Е. Заборина // Вестник Кузбасс. гос. технич. ун-та. – 2007. – № 5. – С. 65-67.

10. Суховерская А.В. Взаимодействие солей европия(III), неодима(III), никеля(II), кобальта(II) с оксимами 3,5-дизамещенных-4-изоксазолонов / А.В. Суховерская, Н.Г. Малюта, Н.Н. Чурилова, О.Е. Заборина // Химия-XXI век: новые технологии, новые продукты: Сб. матер. X Междунар. науч.-практ. конф. – Кемерово. – 2007. – С. 139-140.

11. Суховерская А.В. Квантовохимическое исследование оксимов на основе изоксазолонов // Проблемы медицины и биологии: Матер. межрегион. науч.-практ. конф. молодых ученых и студентов. – Кемерово. – 2007. – № 2. – С. 175-176.

12. Суховерская А.В. Комплексообразование Ni(II) с оксимом 3-фенил-5,5-пентаметилен-4-изоксазолона в этиловом спирте / А.В. Суховерская, Н.М. Ким, Н.Г. Малюта // Химия-XXI век: новые технологии, новые продукты: Труды XI Междунар. науч.-практ. конф. – Кемерово. – 2008. – С. 260-261.

13. Суховерская А.В. Спектрофотометрическое исследование способности оксима 3-фенил-5,5-пентаметилен-4-изоксазолона к комплексообразованию / А.В. Суховерская, Н.М. Ким, Н.Г. Малюта // Ползуновский вестник. – 2008. – № 3. – С. 14-16.

14. Суховерская А.В. Особенности синтеза оксимов 3,5-дизамещенных-4-изоксазолонов / Н.Г. Малюта, **А.В. Суховерская** // Вестник Кузбасс. гос. технич. ун-та. – 2009. – № 2. – С. 104-106.

15. Суховерская А.В. Установление центра координации и геометрической изомерии оксимов 3,5-дизамещенных-4-изоксазолонов / А.В. Суховерская, Н.Г. Малюта // Химия-XXI век: новые технологии, новые продукты: Сб. матер. XII Междунар. науч.-практ. конф. – Кемерово. – 2009. – С. 79.

16. Суховерская А.В. Фотометрическое исследование способности оксима 3-фенил-5,5-пентаметилен-4-изоксазолона к образованию комплекса с кобальтом(II) / А.В. Суховерская, Н.М. Ким, Н.Г. Малюта // Ползуновский вестник. – 2009. – № 3. – С. 156-158.



Подписано в печать 21.01.2010. Тираж 100 экз. Формат 21×30¼.  
Условных печатных листов 1,0. Печать трафаретная.

Отпечатано редакционно-издательским отделом  
Кемеровской государственной медицинской академии  
650029, Кемерово, ул. Ворошилова, 22а.  
<http://www.kemsma.ru/rio/>

Требования к авторам:  
<http://www.kemsma.ru/rio/forauth.shtml>





102